

corr. GB 2 034 344

⑤ Int. Cl. 3 = Int. Cl. 2

Int. Cl. 2:

**C 09 B 45/28**

C 09 B 45/18

⑬ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

**DEUTSCHES**



**PATENTAMT**

**DE 28 44 597 A 1**

⑪

# Offenlegungsschrift

**28 44 597**

⑫

Aktenzeichen:

P 28 44 597.8

⑬

Anmeldetag:

13. 10. 78

⑭

Offenlegungstag:

24. 4. 80

<sup>1</sup> GB 2.034.344

⑮

Unionspriorität:

⑯ ⑰ ⑱

⑲

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von kupferhaltigen Azo-Farbstoffen

⑳

Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen

㉑

Erfinder:

Kunde, Klaus, Dr.; Schündehütte, Karl-Heinz, Dr.; 5090 Leverkusen;  
Graßmann, Dietrich, Dr., 5074 Odenthal

**DE 28 44 597 A 1**

13.10.78

2844597

- 1 -

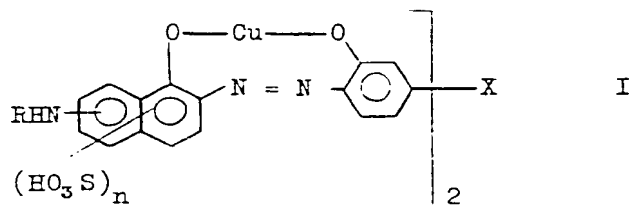
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT  
Zentralbereich  
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk

12.10.1978

Verfahren zur Herstellung von kupferhaltigen Azo-Farbstoffen

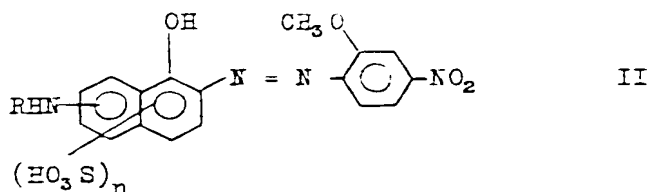
Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen der allgemeinen Formel I:



5 in der

- R Wasserstoff, einen Acetyl-, Benzoyl-, oder einen gegebenenfalls weiter substituierten Phenylrest,  
n 1 oder 2 und  
X die Azo- und/oder Azoxybrücke bedeuten,

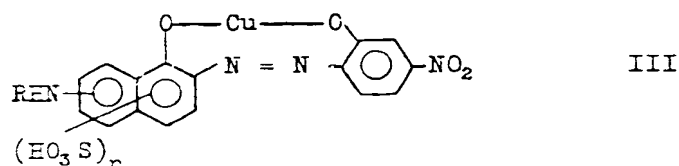
10 dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der allgemeinen Formel II



Le A 19 232

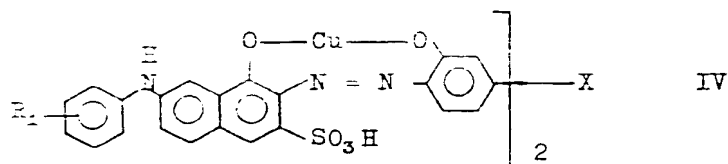
030017/0293

in der R und n die o.a. Bedeutung besitzen, mit einem kupferabgebenden Mittel behandelt und dadurch in Verbindungen der allgemeinen Formel III

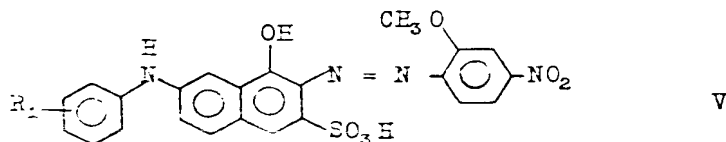


- 5 in der R und n die o. a. Bedeutung besitzen, überführt und diese anschließend wie üblich reduziert.

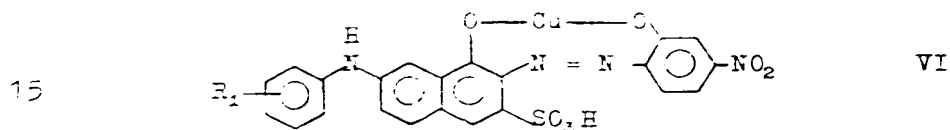
Besonders wertvolle Farbstoffe der allgemeinen Formel IV



- 10 in der R<sub>1</sub> für 3-SO<sub>3</sub>H, 4-SO<sub>3</sub>H, 3-COOH oder 4-COOH steht und X die o.a. Bedeutung besitzt, erhält man, wenn man Verbindungen der allgemeinen Formel V



in der R<sub>1</sub> die o.a. Bedeutung besitzt, mit kupferabgebenden Mitteln behandelt und dadurch in Verbindungen der allgemeinen Formel VI



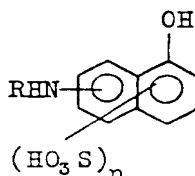
De A 19 232

in der  $R_1$  die o. a. Bedeutung besitzt, überführt und diese anschließend wie üblich reduziert.

Die Behandlung der Verbindungen der allgemeinen Formel II mit kupferabgebenden Mitteln wird vorzugsweise in Gegenwart von  
5 0,5-10 Gew.-% Ammoniak durchgeführt.

Verbindungen der allgemeinen Formel II sind z. B. solche, wie man sie in an sich bekannter Weise aus 5-Nitro-2-aminoanisol durch Diazotieren und Kuppeln auf Verbindungen der allgemeinen Formel VII, in der R und n die o. a. Bedeutung besitzen, erhält,

10



VII

wie z. B. auf 1-Hydroxy-8-aminonaphthalin-3,6-disulfonsäure,  
1-Hydroxy-8-acetylamidonaphthalin-3,6-disulfonsäure, 4-Hydroxy-  
7-aminonaphthalin-2-sulfonsäure, 4-Hydroxy-7-acetylamidonaphthalin-  
2-sulfonsäure, 4-Hydroxy-7-benzoylamidonaphthalin-2-sulfonsäure,  
15 4-Hydroxy-7-phenylamidonaphthalin-2-sulfonsäure, 4-Hydroxy-6-  
aminonaphthalin-2-sulfonsäure, 4-Hydroxy-6-acetylamidonaphthalin-  
2-sulfonsäure, 4-Hydroxy-6-benzoylamidonaphthalin-2-sulfonsäure,  
4-Hydroxy-6-phenylamidonaphthalin-2-sulfonsäure, 4-Hydroxy-6-  
(3'-carboxyphenylamino)-naphthalin-2-sulfonsäure, 4-Hydroxy-6-  
20 (4'-carboxyphenylamino)-naphthalin-2-sulfonsäure, 4-Hydroxy-6-  
(3'-sulfophenylamino)-naphthalin-2-sulfonsäure, 4-Hydroxy-6-(4'-  
sulfophenylamino)-naphthalin-2-sulfonsäure.

Mit den erfindungsgemäßen Verfahren erreicht man überraschender  
Weise eine höhere Wirtschaftlichkeit als mit einem der in den  
25 deutschen Patentschriften 636 358 oder 694 965 bzw. in der deutschen  
Auslegeschrift 15 44 559 beschriebenen Verfahren.

Le A 19 232

In den nachfolgenden Beispielen bedeuten "Teile" Gewichtsteile, "Prozente" Gewichtsprozente und die Temperaturangaben Celsiusgrade.

Beispiel 1:

- 5 41,7 Teile der Nitroazoverbindung 3-(4'-Nitro-2'-methoxyphenyl-azo-)4-hydroxy-6-(3"-sulfophenylamino-)naphthalin-2-sulfonsäure werden in 600 Teilen Wasser suspendiert, auf 80°C erhitzt und mit einer Lösung von 20 Teilen Kupfer-II-sulfat-pentahydrat in 50 Teilen Wasser und 50 Teilen einer wässrigen Ammoniaklösung, die 25 Prozent Ammoniak enthält, versetzt. Die Mischung wird auf 95-98°C erhitzt und vier Stunden bei dieser Temperatur gerührt, wobei der Kupferkomplex der Nitroazoverbindung in Lösung geht. Nach Beendigung der Umsetzung wird das Produkt durch Zugabe von 200 Teilen Natriumchlorid ausgefällt und isoliert. Die so erhaltene feuchte Paste wird in 750 Teilen Wasser suspendiert, auf 90° erhitzt und mit 50 Teilen einer wässrigen Natronlauge, die 30 Prozent Natriumhydroxid enthält, versetzt. Nun wird eine Lösung von 10 Teilen Glucose in 50 Teilen Wasser in fünf Minuten zugegeben. Sofort anschließend wird der Farbstoff durch Zugabe von 150 Teilen Natriumchlorid ausgefällt und isoliert. Nach dem Trocknen erhält man 37,6 Teile eines schwarzblauen Pulvers, das Baumwolle in blaugrauen Tönen anfärbt.

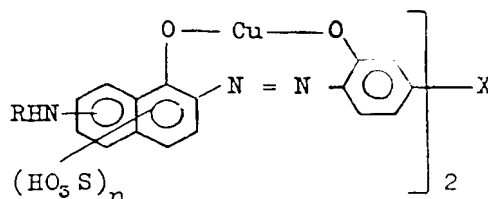
Beispiel 2:

- 25 Man erhält denselben Farbstoff, wenn man statt der 41,7 Teile der Nitroazoverbindung aus Beispiel 1 die ihnen äquivalente Menge der bei der Kupplung von diazotierten 5-Nitro-2-aminoanisol auf 4-Hydroxy-6-(3'-sulfophenylamino-)naphthalin-2-sulfonsäure anfallenden Suspension und 40 Teilen Kupfer-II-sulfat-pentahydrat verwendet.

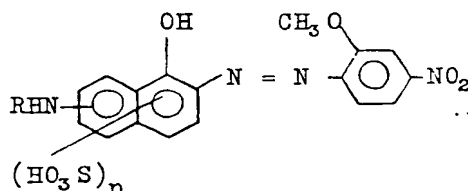
Le A 19 232

Patentansprüche

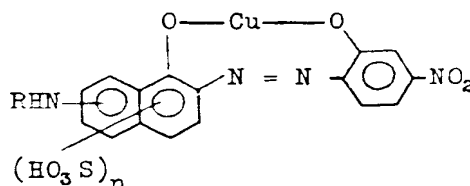
1. Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen der allgemeinen Formel I:



- 5 in der  
 R Wasserstoff, einen Acetyl-, Benzoyl- oder einen gegebenenfalls weitersubstituierten Phenylrest  
 n 1 oder 2 und  
 X die Azo- und/oder Azoxybrücke bedeuten,  
 10 dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der allgemeinen Formel



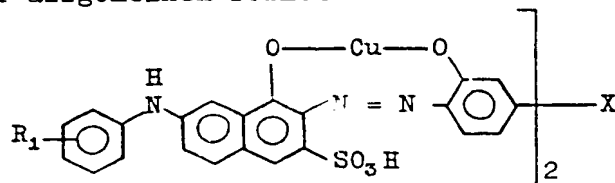
- in der R und n die o. a. Bedeutung besitzen, mit einem kupferabgebenden Mittel behandelt und dadurch in Verbindungen der  
 15 allgemeinen Formel



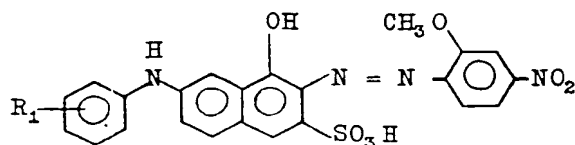
in der R und n die o.a. Bedeutung besitzen, überführt und diese anschließend wie üblich reduziert.

Le A 19 232

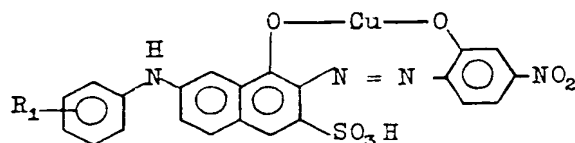
2. Ein Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen gemäß Anspruch 1 der allgemeinen Formel



- in der  $R_1$  für 3- $\text{SO}_3\text{H}$ , 4- $\text{SO}_3\text{H}$ , 3- $\text{COOH}$  oder 4- $\text{COOH}$  steht und  
 5 X die o.a. Bedeutung besitzt, dadurch gekennzeichnet, daß  
 man Verbindungen der allgemeinen Formel



- in der  $R_1$  die o.a. Bedeutung besitzt, mit kupferabgebenden  
 Mitteln behandelt und dadurch in Verbindungen der allge-  
 10 meinen Formel



in der  $R_1$  die o.a. Bedeutung besitzt, überführt und diese an-  
 schließend wie üblich reduziert.

3. Ein Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen der allgemeinen  
 15 Formel I gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet,  
 daß die Behandlung mit kupferabgebenden Mitteln in Gegenwart  
 von 0,5 - 10 Gew. % Ammoniak durchgeführt wird.